

Rec'd 23 FEB 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. März 2004 (11.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/020503 A1

525752



- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 83/00, 63/668 (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008088 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 24. Juli 2003 (24.07.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 102 40 817.3 30. August 2002 (30.08.2002) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): STUMBE, Jean-Francois [FR/FR]; 10, rue de Gresswiller, F-67200 Strasbourg (FR). BRUCHMANN, Bernd [DE/DE]; Bahnhofstr. 58, 67251 Freinsheim (DE). HÄRING, Dietmar [DE/DE]; Schelmengrubweg 51, 69198 Schriesheim (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF HYPERBRANCHED WATER-SOLUBLE POLYESTERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG HYPERVERZWEIGTER, WASSERLÖSLICHER POLYESTER

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of essentially non-cross-linked, hyperbranched polyesters which are soluble or dispersible in water, from dicarboxylic acids and polyether polyols which have at least three 3 OH groups. The invention further relates to water-soluble hyperbranched polyesters produced by such a method and the use thereof for the production of printing inks, adhesives, coatings, paints and finishes.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen unvernetzten hypervverzweigten, wasserlöslichen oder wasserdispersierbaren Polyestern aus Dicarbonsäuren und Polyetherpolyolen, die mindestens 3 OH-Gruppen aufweisen. Wasserlösliche hypervverzweigte Polyester, die durch ein derartiges Verfahren erhältlich sind und deren Verwendung zur Herstellung von Druckfarben, Klebstoffen, Beschichtungen, Lacken und Überzügen.



WO 2004/020503 A1

Verfahren zur Herstellung hyperverzweigter, wasserlöslicher Polyester

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen unvernetzten hyperverzweigten, wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polyestern aus Dicarbonsäuren und Polyetherpolyolen, die mindestens 3 OH-Gruppen aufweisen. Sie betrifft weiterhin wasserlösliche oder wasserdispergierbare hyperverzweigte Polyester, die durch ein derartiges Verfahren erhältlich sind, sowie die Verwendung von derartigen wasserlöslichen Polyestern zur Herstellung von Polyadditions- oder Polykondensationspolymeren sowie zur Herstellung von Druckfarben, Klebstoffen, Beschichtungen, Lacken und Überzügen.

Dendrimere, Arborole, Starburst Polymers oder hyperverzweigte Polymere sind Bezeichnungen für polymere Strukturen, die sich durch eine verzweigte Struktur und eine hohe Funktionalität auszeichnen.

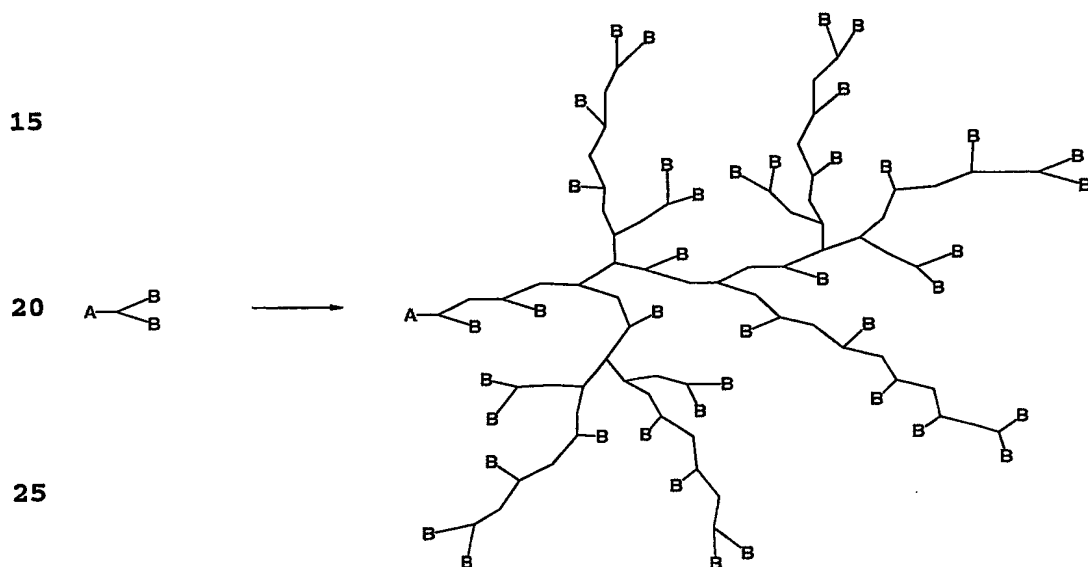
Bei Dendrimeren handelt es sich um molekular einheitliche Makromoleküle mit einem hoch symmetrischen Aufbau. Sie weisen aufgrund der hohen Funktionalität und des hoch symmetrischen Aufbaues viele interessante Eigenschaften auf. Die Verwendung von Dendrimeren ist auf verschiedensten technischen Gebieten vorgeschlagen worden. Dendrimere müssen jedoch in vielstufigen Synthesen ausgehend von einem zentralen Startermolekül synthetisiert werden und sind deswegen sehr teuer. Dementsprechend ist ihre technische Verwendung auf Spezialfälle im Hochpreissektor beschränkt. Für eine breitere Anwendung sind wirtschaftlichere Alternativen zu Dendrimeren erforderlich.

Im Gegensatz zu Dendrimeren sind hyperverzweigte Polymere sowohl molekular wie strukturell uneinheitlich. Sie weisen Äste unterschiedlicher Länge und Verzweigung auf. Der Begriff "Hyperverzweigte Polymere" ist beispielsweise in Sunder et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, Nr. 14, Seite 2499 bis 2506 sowie in der dort zitierten Literatur erläutert. Der Artikel offenbart auch typische Beispiele dieser Klasse von Polymeren.

Der Begriff "hyperverzweigt" bedeutet nicht einfach einen hohen Verzweigungsgrad eines Polymers. Charakteristisch ist vielmehr, dass hyperverzweigte Polymere besonders regelmäßig angeordnete Verzweigungsstellen aufweisen. Zur Synthese hyperverzweigter Polymerer eignen sich insbesondere so genannte AB_x -Monomere.

Diese weisen zwei verschiedene funktionelle Gruppen A und B auf, die unter Bildung einer Verknüpfung miteinander reagieren können. Die funktionelle Gruppe A ist dabei nur einmal pro Molekül enthalten und die funktionelle Gruppe B zweifach oder mehrfach.

- 5 Durch die Reaktion der besagten AB_x -Monomere miteinander entstehen unvernetzte Polymere mit regelmäßig angeordneten Verzweigungsstellen. Die Polymere weisen an den Kettenenden fast ausschließlich B-Gruppen auf. Abbildung 1 zeigt ein typisches Beispiel für ein hyperververzweigtes Polymeres, welches durch Umsetzung eines
- 10 AB_2 -Monomeren erhältlich ist.



30 Abb. 1 Syntheschema für hyperververzweigte Polymere aus AB_2 -Monomeren.

- WO 93/17060 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von dendrimeren Polyestern. Ein Polyol als Startermolekül, bspw. Tri-
- 35 methylolpropan, wird mit Dimethylolpropionsäure in einer solchen Menge umgesetzt, dass ein Dendrimer der 1. Generation entsteht. Dendrimere höherer Generationen entstehen durch schrittweise Zugabe von Dimethylolpropionsäure. Der erhaltene Polyester kann anschließend weiter funktionalisiert werden. Abgesehen davon, dass
- 40 das Verfahren mehrstufig ist, ist auch Dimethylolpropionsäure teuer und das Verfahren erlaubt wenig Flexibilität.

- Unsere eigenen, noch unveröffentlichten Anmeldungen mit den Aktenzeichen DE 101 631 64.4 sowie DE 102 195 08.0 offenbaren Verfahren
- 45 zur Herstellung hyperververzweigter Polyester durch enzymatische oder saure Katalyse. Als Alternative zur Synthese aus AB_x -Molekülen wird auch die $A_2 + B_x$ -Strategie offenbart. Aus Dicarbonsäuren

A₂ und Polyolen B_x werden in situ AB_x-Moleküle gebildet, die hyperverzweigte Polyester bilden. Die offenbarten Polymere sind jedoch nicht wasserlöslich und somit für die Verwendung in wässrigen Systemen ungeeignet. Polyetherpolyole als OH-Komponente sind
5 nicht offenbart.

Polyester, die Polyetherpolyole als Baustein enthalten, sind schon mehrfach offenbart worden.

10 US 4,983,712 offenbart die Herstellung strahlungshärtbarer Polyester aus einer Mischung von Terephthalsäure, Adipinsäure und ggf. weiteren Dicarbonsäuren einerseits, sowie einer Mischung aus einem ethoxylierten Triol bzw. Polyol und einem nicht ethoxylierten Diol im Überschuss andererseits. Das erhaltene Produkt
15 wird mit Acrylsäure weiter funktionalisiert. Die Umsetzung erfolgt in der Schmelze bei 180°C - 250°C. Die hohe Reaktionstemperatur führt jedoch zu unerwünschten Nebenreaktionen wie Dehydratisierung, intermolekularer Vernetzung sowie zur Verfärbung des Produktes.

20

EP-A 383 118 offenbart die Herstellung vernetzbarer (Meth)acrylgruppen aufweisender Polyester aus ungesättigten Dicarbonsäuren, mindestens einem Etheralkohol, der 1 bis 4 OH-Gruppen aufweisen kann, sowie (Meth)acrylsäure.

25

EP-A 279 303 offenbart die Herstellung von strahlungshärtbaren Acrylaten durch Umsetzung von oxalkylierten, 2 - 6-wertigen Alkoholen, 2 bis 4-wertigen Carbonsäuren sowie Acryl- oder Methacrylsäure gefolgt von der Umsetzung überschüssiger Carboxylgruppen
30 mit Epoxiden.

GB-A 2 259 514 offenbart die Herstellung eines Polyesters zur Verbesserung der Wasserbenetzung von Gegenständen aus einem Gemisch eines (Poly)etherdiols und einem (Poly)etherpolyol einerseits, wobei der Anteil des Diols im Gemisch 30 bis 95 Gew. % beträgt und einem Gemisch aliphatischen und alicyclischen Di- oder Polycarbonsäuren.
35

Die in den genannten Schriften offenbarten Polyester mit Polyetherpolyol-Einheiten können auch Verzweigungen aufweisen. Keine der Schriften enthält jedoch Angaben dazu, welche Bedingungen erforderlich sind, um im wesentlichen unvernetzte und hyperverzweigte, d.h. eine regelmäßige Verzweigungsstruktur aufweisende, wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyester zu erhalten.
40

45

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen unvernetzten, wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren hyperverzweigten Polyestern aus einfachen Monomeren bereitzustellen. Weiterhin sollte
5 das Verfahren hohe Flexibilität aufweisen, um die Eigenschaften der wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren hyperverzweigten Polyester auf einfache Art und Weise für bestimmte Anwendungen optimal anzupassen. Aufgabe war es weiterhin, neuartige wasserlösliche oder wasserdispergierbare hyperverzweigte Polyester so-
10 wie deren Verwendung zur Herstellung von Polyadditions- oder Polykondensationspolymeren sowie von Druckfarben, Klebstoffen, Lacken und Überzügen bereitzustellen.

Dementsprechend wurde ein Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen unvernetzten hyperverzweigten, wasserlöslichen oder
15 wasserdispergierbaren Polyestern gefunden, bei dem man

- mindestens eine Dicarbonsäure oder ein Dicarbonsäurederivat (A) mit
20
- mindestens einem Polyetherpolyol (B), welcher n OH Gruppen aufweist, wobei $n \geq 3$ ist,

in Gegenwart eines Veresterungskatalysators bei Temperaturen von
25 60°C bis 160°C umgesetzt, wobei die Komponenten (A) und (B) in solchen Mengen eingesetzt werden, dass das molare Verhältnis der OH- und COOH-Gruppen 2 : 1 bis 1 : 2 beträgt.

In einem weiteren Aspekt der Erfindung wurden wasserlösliche oder
30 wasserdispergierbare hyperverzweigte Polyester gefunden, die nach dem geschilderten Verfahren erhältlich sind.

In einem dritten Aspekt der Erfindung wurde die Verwendung der wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren, hyperverzweigten Polyestern zur Herstellung von Druckfarben, Klebstoffen, Beschich-
35 tungen, Lacken und Überzügen gefunden.

Zu der Erfindung ist im Einzelnen das Folgende auszuführen.

40 Bei den hyperverzweigten und wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polyestern gemäß vorliegender Erfindung handelt es sich um hyperverzweigte Polymere im eigentlichen Sinne, d.h. molekular und strukturell uneinheitliche Polymere. Molekular und strukturell einheitliche Dendrimere wie eingangs definiert gehö-
45 ren nicht zum Umfange der Erfindung.

Für das erfindungsgemäße Verfahren müssen keine AB_x -Moleküle synthetisiert werden, sondern die entsprechenden Struktureinheiten werden in situ aus A_2 und B_x -Molekülen erzeugt.

- 5 Zur Synthese wird mindestens eine Dicarbonsäure (A) oder ein geeignetes Derivat davon eingesetzt. Selbstverständlich können auch Gemische verschiedener Dicarbonsäuren bzw. -derivate eingesetzt werden. Die Auswahl des Derivates ist dabei nicht beschränkt, vorausgesetzt, die Reaktion wird dadurch nicht negativ beeinflusst.

Geeignete Derivate sind insbesondere die betreffenden Anhydride in monomerer oder auch polymerer Form oder Mono- oder Dialkylester, bevorzugt Methyl- oder Ethylester, wobei es sich auch um 15 gemischte Methylethylester handeln kann.

- Beispiele von Dicarbonsäuren (A) umfassen gesättigte aliphatische Dicarbonsäuren, wie beispielsweise Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, 20 Sebacinsäure, Dodecan- α,ω -dicarbonsäure oder alicyclische carbon-säuren wie 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandicarbonsäure oder Cyclopentan-1,2-dicarbonsäure. Die genannten Dicarbonsäuren können auch noch substituiert sein, beispielsweise mit einem oder mehreren Resten, wie Alkylgruppen, insbesondere C_1 - C_{10} -Alkyl- 25 gruppen, Cycloalkylgruppen, Alkylengruppen wie Methylen oder Ethylen oder Arylgruppen insbesondere C_6 - C_{14} -Arylgruppen.

- Weitere Beispiele von Dicarbonsäuren (A) umfassen ethylenisch ungesättigte Säuren wie beispielsweise Maleinsäure und Fumarsäure 30 sowie aromatische Dicarbonsäuren wie beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure.

- Bevorzugte Dicarbonsäuren (A) sind aliphatische Dicarbonsäuren, insbesondere Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure oder 35 deren Mono- oder Dimethylester. Weiterhin bevorzugt sind Phthalsäure, Isophthalsäure sowie Terephthalsäure bzw. deren Mono- oder Dimethylester ein. Ganz besonders bevorzugt ist Adipinsäure.

- Zur Synthese wird als zweite Komponente ein Polyetherpolyol (B) 40 mit n OH-Gruppen eingesetzt, wobei n für eine natürliche Zahl größer oder gleich 3 steht. Bevorzugt steht n für 3, 4, 5 oder 6 und besonders bevorzugt für 3 oder 4.

- Selbstverständlich können auch Gemische verschiedener Polyether- 45 polyole eingesetzt werden.

Beispiele geeigneter Polyetherpolyole umfassen Oligoglycerine mit einem Polymerisationsgrad von 2 bis 50, bevorzugt von 2 bis 7 und besonders bevorzugt von 2 bis 4.

- 5 Weitere Beispiele umfassen Polyetherpolyole, die durch Ethoxylierung und/oder Propoxylierung von Verbindungen mit mindestens 3 Gruppen, die acide H-Atome aufweisen, erhältlich sind. Bevorzugt ist die Ethoxylierung.
- 10 Beispiele für Verbindungen, die mindestens 3 Gruppen mit aciden H-Atomen aufweisen, umfassen Alkohole, insbesondere gesättigte Alkohole, die mindestens 3 OH-Gruppen aufweisen, wie Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Ditrिमethylolpropan oder Pentaerythrol. Es können aber auch geeignete Amine oder Amino-
- 15 alkohole eingesetzt werden, wie beispielsweise Diethanolamin, Dipropanolamin, Diisopropanolamin, Triethanolamin, Tris(hydroxymethyl)aminomethan oder Diisopropylethanolamin.

- Der Grad der Ethoxylierung liegt üblicherweise zwischen 0,1 und
- 20 10 Ethylenoxideinheiten pro OH-Gruppe, bzw. Gruppe mit acidem H. Bevorzugt sind 1 bis 6 und besonders bevorzugt 2 bis 5 Einheiten. Das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n der eingesetzten Polyetherpolyole liegt üblicherweise zwischen 100 und 1000 g/mol. Bevorzugt werden ethoxyliertes Trimethylolpropan, ethoxyliertes Glycerin oder ethoxyliertes Pentaerythrol eingesetzt. Weiterhin geeignet sind sternförmige Moleküle mit mindestens 3 Armen aus PPO-PEO-Blöcken.

- Erfindungsgemäß werden die Komponenten (A) und (B) zur Umsetzung
- 30 in solchen Mengen eingesetzt, dass das molare Verhältnis der OH- und COOH-Gruppen 2 : 1 bis 1 : 2 beträgt. Ist das genannte Verhältnis größer als die Ober- oder kleiner als die Untergrenze, so werden im Regelfalle keine wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren, hyperververzweigten Polymere ausreichender Qualität
- 35 mehr erhalten. Dies schließt nicht aus, dass in Spezialfällen bei geringfügiger Unter- oder Überschreitung der genannten Grenzen noch hyperververzweigte Polymere in zufriedenstellender Qualität erhalten werden können.
- 40 Bevorzugt beträgt das molare Verhältnis der OH- und COOH-Gruppen 1,8 : 1 bis 1 : 1,8, besonders bevorzugt 1,5 : 1 bis 1 : 1,5 und ganz besonders bevorzugt 1,25 : 1 bis 1 : 1,25.

- Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können optional weiterhin
- 45 Diole als Kettenverlängerer (V) eingesetzt werden. Durch Kettenverlängerer können die Arme von AB_x -Einheiten verlängert werden. Als Beispiel sei eine $AVAB_x$ -Einheit genannt. Kettenverlängerer

können zur Feineinstellung gewünschter Eigenschaften des Polymers eingesetzt werden. Beispielsweise lassen sich der Gel-Punkt oder die Dichte der funktionellen Gruppen des Moleküls damit beeinflussen.

5

Die Menge eines optional zugesetzten Kettenverlängerers (V) sollte im Regelfalle 40 mol % bezüglich der eingesetzten Menge an Polyetherpolyol nicht überschreiten. Bevorzugt sollte die Menge 20 mol % nicht überschreiten. Die Menge wird weiterhin so bemessen, dass das eingangs erwähnte OH / COOH -Verhältnis auch unter Einbeziehung der OH-Gruppen von (V) eingehalten wird.

- Beispiele für als Kettenverlängerer (V) geeigneten Diolen umfassen Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol,
- 15 Butan-1,2-diol, Butan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Butan-2,3-diol, Pentan-1,2-diol, Pentan-1,3-diol, Pentan-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Pentan-2,3-diol, Pentan-2,4-diol, Hexan-1,2-diol, Hexan-1,3-diol, Hexan-1,4-diol, Hexan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Hexan-2,5-diol, Heptan-1,2-diol 1,7-Heptandiol,
- 20 1,8-Octandiol, 1,2-Octandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,5-Hexadien-3,4-diol, Cyclopentandiole, Cyclohexandiole, Inositol und Derivate, (2)-Methyl-2,4-pentandiol, 2,4-Dimethyl-2,4-Pentandiol, 2-Ethyl-1,3-hexandiol, 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol, 2,2,4-Tri-
- 25 methyl-1,3-pentandiol, Pinacol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Polyethylenglykole $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ oder Polypropylenglykole $\text{HO}(\text{CH}[\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ oder Gemische von zwei oder mehr Vertretern der voranstehenden Verbindungen, wobei n eine ganze Zahl ist und $n = 4$. Bevorzugt
- 30 sind Ethylenglykol, Propan-1,2-diol sowie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol und Tripropylenglykol.

Zur Feineinstellung der Eigenschaften des hyperverzweigten Polymers kann weiterhin ein Kettenstopper (S) zugegeben werden.

- 35 Beim Kettenstopper handelt es sich um einen monofunktionellen Alkohol oder um eine monofunktionelle Carbonsäure. Diese können mit den reaktiven funktionellen Endgruppen des wachsenden hyperverzweigten Polymeren reagieren und dienen zur Feinsteuerung der Eigenschaften, beispielsweise zu Begrenzung des Molekulargewichtes.
- 40 Es können auch Gemische verschiedener Alkohole als Kettenstopper oder Gemische verschiedener Carbonsäuren als Kettenstopper eingesetzt werden. Die Verwendung einer Mischung von Alkoholen und Carbonsäuren ist im Regelfalle nicht empfehlenswert, auch wenn dies für Spezialfälle nicht absolut ausgeschlossen werden
- 45 soll.

Die Menge der optional zugesetzten Kettenstopper sollte im Regelfalle 10 mol % bezüglich der Menge von (A) -für den Fall von Monocarbonsäuren- bzw. (B) -für den Fall von Monoalkoholen- nicht überschreiten. Bevorzugt werden nicht mehr als 5 mol % eingesetzt. Die Menge wird weiterhin so bemessen, dass das eingangs erwähnte OH / COOH -Verhältnis auch unter Einbeziehung der OH- bzw. COOH-Gruppen von (S) eingehalten wird.

Beispiele für Monocarbonsäuren, die als Kettenstopper (S) eingesetzt werden können, umfassen hochsiedende geradkettige oder verzweigte gesättigte Monocarbonsäuren, insbesondere C₆ - C₂₀-Carbonsäuren, wie beispielsweise Hexansäure, 2-Ethylhexansäure, Octansäure, Decansäure, Dodecansäure, Laurinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure. Die Carbonsäuren können als solche oder auch im Form von Derivaten eingesetzt werden. Die Auswahl des Derivates ist dabei nicht beschränkt, vorausgesetzt, die Reaktion wird dadurch nicht negativ beeinflusst. Geeignete Derivate sind insbesondere die betreffenden Anhydride in monomerer oder auch polymerer Form oder Alkylester, bevorzugt Methyl- oder Ethylester.

Beispiele geeigneter Monoalkohole umfassen hochsiedende Alkohole wie beispielsweise Benzylalkohol, 1-Dodecanol, 1-Tetradecanol, 1-Hexadecanol, Glykolmonoalkylether, wie beispielsweise Glykolmonoethylether oder Polyethylenglykolmonoalkylether, bspw. Polyethylenglykolmonoethylether.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden die Komponenten (A) und (B) sowie -falls vorhanden- (V) und/oder (S) in Gegenwart eines Veresterungskatalysators umgesetzt. Die Reaktionstemperatur beträgt im Regelfalle 40 bis 160°C. Außerhalb dieses Temperaturbereiches werden im Regelfalle keine im wesentlichen unvernetzten, wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren, hyperverzweigten Polyester der für die erfindungsgemäßen Anwendungen erforderlichen Qualität mehr erreicht, auch wenn dies in Ausnahmefällen durchaus auch einmal der Fall sein kann.

Beispiele geeigneter Veresterungskatalysatoren umfassen saure anorganische, metallorganische oder organische Katalysatoren.

Beispiele saurer anorganischer Katalysatoren umfassen Schwefelsäure, Phosphorsäure, Phosphonsäure, hypophosphorige Säure, Aluminiumsulfathydrat, Alaun, saures Kieselgel (pH = 6, insbesondere = 5) und saures Aluminiumoxid zu nennen. Weiterhin sind beispielsweise Aluminiumverbindungen der allgemeinen Formel Al(OR)₃ und Titanate der allgemeinen Formel Ti(OR)₄ als saure anorganische Katalysatoren einsetzbar, wobei die Reste R jeweils gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gewählt sind

aus C₁-C₁₀-Alkylresten. Bevorzugt sind die Reste R in Al(OR)₃ bzw. Ti(OR)₄ jeweils gleich und gewählt aus Isopropyl oder 2-Ethylhexyl.

5 Bevorzugte saure metallorganische Katalysatoren sind beispielsweise gewählt aus Dialkylzinnoxiden R₂SnO, wobei R wie oben stehend definiert ist. Ein besonders bevorzugter Vertreter für saure metallorganische Katalysatoren ist Di-n-butylzinnoxid, das als sogenanntes Oxo-Zinn kommerziell erhältlich ist.

10

Bevorzugte saure organische Katalysatoren sind saure organische Verbindungen mit beispielsweise Phosphatgruppen, Sulfonsäuregruppen, Sulfatgruppen oder Phosphonsäuregruppen. Besonders bevorzugt sind Sulfonsäuren wie beispielsweise para-Toluolsulfonsäure. Man kann auch saure Ionentauscher als saure organische Katalysatoren einsetzen, beispielsweise Sulfonsäuregruppenhaltige Polystyrolharze, die mit etwa 2 mol-% Divinylbenzol vernetzt sind.

20 Selbstverständlich können auch Kombinationen von zwei oder mehreren der vorgenannten Katalysatoren eingesetzt werden, vorausgesetzt, durch die Kombination treten keine unerwünschten Eigenschaften auf. Auch ist es möglich, solche organische oder metallorganische oder auch anorganische Katalysatoren, die in Form diskreter Moleküle vorliegen, in immobilisierter Form einzusetzen. Die Menge derartiger saurer Veresterungskatalysatoren beträgt üblicherweise 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-% Katalysator bezüglich der Summe von (A) und (B) sowie optional (V) und/oder (S).

30

Bei dem Veresterungskatalysator kann es sich weiterhin um ein Enzym handeln. Bevorzugt ist die Verwendung von Lipasen oder Esterasen. Gut geeignete Lipasen und Esterasen sind *Candida cylindracea*, *Candida lipolytica*, *Candida rugosa*, *Candida antarctica*, *Candida utilis*, *Chromobacterium viscosum*, *Geotrichum viscosum*, *Geotrichum candidum*, *Mucor javanicus*, *Mucor mihei*, *pig pancreas*, *pseudomonas* spp., *pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas cepacia*, *Rhizopus arrhizus*, *Rhizopus delemar*, *Rhizopus niveus*, *Rhizopus oryzae*, *Aspergillus niger*, *Penicillium roquefortii*, *Penicillium camembertii* oder Esterase von *Bacillus* spp. und *Bacillus thermoglucosidasius*. Besonders bevorzugt ist *Candida antarctica* Lipase B. Die aufgeführten Enzyme sind kommerziell erhältlich, beispielsweise bei Novozymes Biotech Inc., Dänemark.

45 Bevorzugt wird das Enzym in immobilisierter Form eingesetzt, beispielsweise auf Kieselgel oder Lewatit®. Verfahren zur Immobilisierung von Enzymen sind an sich bekannt, beispielsweise aus

Kurt Faber, "Biotransformations in Organic Chemistry", 3. Auflage 1997, Springer Verlag, Kapitel 3.2 "Immobilization" Seite 345-356. Immobilisierte Enzyme sind kommerziell erhältlich, beispielsweise bei Novozymes Biotech Inc., Dänemark.

5

Die Menge an immobilisiertem eingesetztem Enzym beträgt üblicherweise 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 10-15 Gew.-% bezüglich der Summe von (A) und (B) sowie optional (V) und/oder (S).

- 10 Das erfindungsgemäße Verfahren kann durch einfaches Erwärmen von (A) und (B) sowie optional (V) und (S) mit dem Veresterungskatalysator auf die gewünschte Temperatur durchgeführt werden. Es kann aber auch in Gegenwart eines Lösemittels durchgeführt werden. Geeignet sind insbesondere Kohlenwasserstoffe wie hoch-
- 15 siedende Paraffine oder Aromaten. Als Beispiele seien Toluol, Ethylbenzol oder Xylol genannt. Die Menge an Lösungsmittel wird vom Fachmann je nach der Art der gewünschten Reaktionsführung bestimmt.
- 20 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann in Gegenwart eines Wasser entziehenden Mittels als Additiv gearbeitet werden, welches zu Beginn der Reaktion zusetzt wird. Geeignet sind beispielsweise Molekularsiebe, insbesondere Molekularsieb 4Å, MgSO_4 und Na_2SO_4 . Man kann auch während der Reaktion weiteres
- 25 Wasser entziehendes Mittel zufügen oder Wasser entziehendes Mittel durch frisches Wasser entziehendes Mittel ersetzen.

- Besonders vorteilhaft ist es, gebildetes Wasser oder gebildeten Alkohol (beim Einsatz von Estern) abzudestillieren. Um Lösemit-
- 30 telverluste zu vermeiden, ist es weiterhin empfehlenswert, Wasser vom Lösemittel zu trennen, beispielsweise mittels eines Wasserabscheiders, und das vom Wasser befreite Lösemittel wieder in das Reaktionsgemisch zurückzuführen. Um gebildetes Reaktionswasser möglichst effizient zu entziehen ist es regelmäßig empfehlens-
- 35 wert, die Reaktion unter vermindertem Druck durchzuführen. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Reaktion bei einem Druck von weniger als 500 mbar durchgeführt.

- Die für die Reaktion vorteilhaftesten Bedingungen richten sich
- 40 weiterhin nach der Art des eingesetzten Katalysators. Wird ein Enzym eingesetzt, ist es im Regelfalle empfehlenswert, ein Lösemittel einzusetzen. Bewährt als Lösemittel hat sich beispielsweise Toluol. Weiterhin beträgt die bevorzugte Temperatur bei dieser Variante 40 bis 120°C. Besonders bevorzugt sind 50 bis 80°C
- 45 und ganz besonders bevorzugt 65 bis 75°C. Bevorzugt zur Durchfüh-

rung der Reaktion ist ein Druck von 100 bis 500 mbar, besonders bevorzugt 150 bis 350 mbar.

Werden saure anorganische, metallorganische oder organische Ver-
5 esterungskatalysatoren eingesetzt, kann besonders vorteilhaft ohne zusätzliches Lösemittel gearbeitet werden. Die bevorzugte Temperatur bei dieser Variante der Reaktion beträgt 60 bis 160°C. Besonders bevorzugt sind 80 bis 150°C. Bevorzugt wird bei dieser Variante mit einem Druck von weniger als 100 mbar gearbeitet und
10 besonders bevorzugt sind 10 bis 80 mbar. Intensive Durchmischung des Reaktionsansatzes ist bei beiden Varianten empfehlenswert.

In vielen Fällen können die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen hyperverzweigten, wasserlöslichen oder wasser-
15 dispergierbaren Polyester vorteilhaft ohne weitere Aufarbeitung verwendet werden. Reste fester Katalysatoren können, gegebenenfalls nach Zugabe von Lösemittel, durch Filtration entfernt werden und das Lösemittel kann anschließend im Vakuum wieder abgezogen werden. Falls gewünscht kann die Reinigung der Polymere nach
20 dem Polymerfachmann prinzipiell bekannten Verfahren, wie beispielsweise Umfällen erfolgen.

Die durch das Verfahren entstandenen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren, hyperverzweigten Polyester weisen je nach dem
25 Verhältnis der eingesetzten Komponenten (A) und (B) terminale OH-Gruppen, terminale COOH-Gruppen oder sowohl OH- wie COOH-Gruppen auf. Sie weisen weiterhin auch seitenständige OH- und/oder COOH-Gruppen auf (siehe Schema Abb. 1). Falls Carbonsäureester als Ausgangsmaterial eingesetzt worden sind, handelt es sich selbst-
30 verständlich auch bei den Endgruppen nicht um freie COOH-Gruppen, sondern um COOR-Gruppen. Ganz oder überwiegend OH-terminierte Polymere werden erhalten, indem man pro mol Dicarbonsäure (A) 1 mol Polyetherpolyol (B) einsetzt. Ganz oder überwiegend COOH-terminierte Polymere werden erhalten, indem man pro mol (B) mit n
35 OH-Gruppen (n-1) mol der Dicarbonsäure (A) einsetzt.

In einer weiteren Variante der Erfindung können die hyperverzweigten Polyester noch mit einem geeigneten Funktionalisierungsreagenz (F), welches entweder mit den terminalen OH-Gruppen oder
40 den terminalen COOH-Gruppen oder auch allgemein mit COOH- und OH-Gruppen reagieren kann, umgesetzt. Auf diese Art und Weise lassen sich je nach der vorgesehenen Verwendung des hyperverzweigten Polymers genau passende Endgruppen in das hyperverzweigte Polymer einbauen. Die Funktionalisierung kann bevorzugt unmittelbar im
45 Anschluss an die Polymerisation ohne weitere Aufarbeitung des hyperverzweigten Polymers erfolgen. Sie kann aber selbstverständ-

lich auch erst nach Isolierung und/oder Aufarbeitung des hyperverzweigten Polymers in einem zusätzlichen Schritt erfolgen.

Insbesondere zur Funktionalisierung geeignet sind Funktionalisierungsreagenzien, bei den es sich um eines oder mehrere ausgewählt aus der Gruppe von aliphatischen oder aromatischen Monocarbonsäuren oder deren Derivaten, aliphatischen oder aromatischen ungesättigten Monocarbonsäuren oder deren Derivaten, aliphatischen oder aromatischen Monoalkohole, aliphatischen oder aromatischen ungesättigten Monoalkoholen, aliphatischen oder aromatischen Monoaminen, aliphatischen oder aromatischen ungesättigten Monoaminen, aromatischen oder aliphatischen Monoisocyanaten, aliphatischen oder aromatischen ungesättigten Monoisocyanaten, Carbo-diimidgruppen enthaltende Verbindungen oder Epoxidgruppen enthaltenden Verbindungen handelt

Im folgenden seien beispielhaft einige Möglichkeiten zur nachträglichen Funktionalisierung aufgezeigt, ohne dass die Erfindung auf die geschilderten Beispiele beschränkt wäre.

20

Durch Umsetzung mit Diolen, wie beispielsweise Ethylenglykol, lassen sich noch vorhandene COOH-Gruppen umsetzen und im wesentlichen nur OH-Gruppen aufweisende Produkte erhalten. Es hat sich bewährt, die Dirole im Überschuss einzusetzen, und den verbleibenden Rest nach der Reaktion abzutrennen.

25

Umgekehrt lassen sich durch Umsetzung mit Dicarbonsäuren, wie Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure oder Adipinsäure, insbesondere in Form von deren Anhydriden noch vorhandene OH-Gruppen umsetzen, und im wesentlichen nur COOH-Gruppen aufweisende Polymere erhalten.

30

Durch Monoalkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol oder auch langkettigen aliphatischen Monolakoholen, wie Stearylalkohol, oder alternativ Monocarbonsäuren wie Essigsäure, Propionsäure oder Stearinsäure lassen sich gezielt veresterte Endgruppen erzeugen.

35

Es können auch ungesättigte Monocarbonsäuren oder ungesättigte Monoalkohole als (F) eingesetzt werden, wie beispielsweise (Meth)acrylsäure, Crotonsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Vinylalkohol, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat oder auch natürliche Öle wie beispielsweise Leinöle oder Sonnenblumenöle. Dadurch werden Polymere erhalten, die besonders in strahlungshärtbaren Systemen eingesetzt werden können.

40

45

Beruhet die Funktionalisierung wie geschildert auf einer Veresterungsreaktion ist es besonders empfehlenswert, entweder vor der Funktionalisierung nicht aufzuarbeiten, oder aber die eingangs genannten Veresterungskatalysatoren einzusetzen. Bei ungesättigten Gruppen aufweisenden Funktionalisierungsagentien (F) ist es weiterhin regelmäßig empfehlenswert, nur unter milden Reaktionsbedingungen zu arbeiten. Bei der Katalyse mit Enzymen empfiehlt es sich dann, bei 20 bis 80°C, vorzugsweise 40 bis 70°C zu arbeiten. Bei der Katalyse mit sauren Katalysatoren beträgt die bevorzugte Temperatur 20 bis 100°C, besonders bevorzugt 40 bis 80°C. In beiden Fällen ist die zusätzliche Verwendung eines Inhibitors für die radikalische Polymerisation empfehlenswert. Bei gesättigten Alkoholen oder Carbonsäuren können die bei der Polymerisation verwendeten Temperaturen beibehalten werden.

15

Weitere Beispiele umfassen die Einführung von terminalen Aminogruppen, beispielsweise durch Umsetzung von COOH-Endgruppen mit Diaminen oder Polyaminen wie Ethylendiamin oder Diethylentriamin, oder die Umsetzung von OH-Gruppen mit aliphatischen oder aromatischen Diisocyanaten zur Erzeugung von Isocyanat-Endgruppen.

20

Die erfindungsgemäßen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren hyperverzweigten Polyester haben ein Molekulargewicht M_n von 300 bis 15.000 g/mol, bevorzugt 500 bis 10.000, besonders bevorzugt 500 bis 8000 g/mol.

25

Die Polydispersität M_w/M_n beträgt im Regelfalle 1,1 bis 50, bevorzugt 1,2 bis 40, besonders bevorzugt 1,2 bis 20.

Die Hydroxylzahlen der erfindungsgemäßen Polyester betragen im Regelfalle 50 bis 1000 mg KOH/g und bevorzugt 100 bis 800 mg KOH/g.

30

Die Säurezahlen betragen im Regelfalle 0 bis 200 mg KOH/g und bevorzugt 1 bis 100 mg KOH/g.

35

Sie weisen im Regelfalle eine gute bis sehr gute Löslichkeit in Wasser auf, d.h. man kann klare Lösungen mit bis zu 50 Gew.-%, in einigen Fällen sogar bis zu 80 Gew.-%, der erfindungsgemäßen Polyester in Wasser herstellen, ohne dass mit bloßem Auge Gelpartikel erkennbar sind.

40

In einer weiteren Ausführungsform lassen sich auch etwas weniger hydrophile Polyester herstellen, die nicht mehr wasserlöslich, aber sehr gut wasserdispergierbar sind. Hier können stabile

45

Dispersionen mit Feststoffgehalten bis zu 50 Gew.% erhalten werden.

Allgemein sind die erfindungsgemäßen hyperverzweigten Polyester
5 auch in Alkoholen oder wässrigen Lösemittelmischungen gut löslich. Der Grad der Hydrophilie kann durch die Auswahl der Komponenten (A) und (B) sowie gegebenenfalls (V), (S) und (F) geregelt werden.

- 10 Die erfindungsgemäßen, hyperverzweigten Polyester weisen im wesentlichen keine intermolekulare Vernetzung auf. Sie zeichnen sich durch besonders geringe Anteile von Verharzungen und Verfärbungen aus.
- 15 Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen hyperverzweigten, wasserlöslichen Polyester zur Herstellung von Klebstoffen, Druckfarben, wie beispielsweise Flexo- und/oder Tiefdruckfarben, Beschichtungen, Überzügen und Lacken. Naturgemäß eignen sie sich ganz besonders
20 für Produkte auf Wasserbasis. Klebe-, Druck-, Überzugs- oder Lackschichten, die die erfindungsgemäßen hyperverzweigten Polyester enthalten, weisen eine ausgezeichnete Haftung auf verschiedensten Substraten auf.
- 25 Zu diesem Zwecke können die hyperverzweigten Polyester einerseits als solche verwendet werden. Sie können aber auch vorteilhaft zur Herstellung von Polyadditions- oder Polykondensationsprodukten, beispielsweise Polycarbonaten, Polyestern, Polyamiden, Polyurethanen und Polyethern verwendet werden, die ihrerseits zu
30 den oben genannten Produkten weiter verarbeitet werden. Bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Hydroxylgruppen-terminierten hochfunktionellen, hyperverzweigten Polyestern zur Herstellung von Polyadditions- oder Polykondensationsprodukten Polycarbonaten, Polyestern oder Polyurethanen.
- 35 Das erfindungsgemäße Verfahren ist hoch flexibel: Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich nach dem Baukastenprinzip mittels nur weniger Komponenten eine große Anzahl unterschiedlichster Produkte erhalten. Es erlaubt somit eine besonders
40 gute Anpassung der gewünschten Produkteigenschaften an die jeweils gewünschte Verwendung.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern:

Liste verwendeter Chemikalien und Abkürzungen:

- | | | |
|----|-------------|--|
| 5 | PG-3 | Polyglycerol - 3 (Fa. Solvay) |
| | TMPEO | Ethoxyliertes Trishydroxymethylpopan (Lupranol® VP 9266, BASF) |
| | GlyEO | Ethoxyliertes Glycerin (Lupranol® VP 9209, BASF) |
| | Novozym®435 | Lipase aus Candida Antartica B auf festem Träger, Fa. |
| 10 | | Novozymes Biotech Inc., Dänemark |
| | Fascat® | Di-n-butylzinnoxid (4201 E-Coat, Elf Atochem) |

Beispiel 1: Adipinsäure / PG-3, Enzymatische Katalyse

15

Adipinsäure (88 g, 0.60 mol) und PG-3 (120 g, 0,44 mol) wurden unter Rühren in 80 ml Toluol in einem Dreihalskolben mit Ausrüstung für Reaktionen unter Vakuum bei 70°C gelöst 14 g des Enzym-Katalysators Novozym® 435 wurden zugegeben, und es wurde bei vermindertem Druck (300 mbar) bei 70°C polymerisiert, um das während der Polykondensation gebildete Wasser zu entfernen. Das Wasser wurde in einer Destillationsapparatur zur azeotropen Destillation von ebenfalls abdestilliertem Toluol getrennt und das Toluol wieder in den Reaktor zurückgeführt.

25

Nach 9 h Reaktionszeit wurde die Reaktionslösung filtriert, um das geträgerte Enzym abzutrennen. Das Toluol wurde anschließend mit einem Rotationsverdampfer entfernt, und die letzten Spuren von Toluol wurde im Hochvakuum (< 10 mbar) bei 50 bis 100°C entfernt.

30

Es wurde ein honigartiger, viskoser, farbloser bis leicht gelblicher hyperverzweigter Polyester erhalten. Der Polyester war sehr gut in Wasser löslich. Die Eigenschaften des erhaltenen Polyesters sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

35

Beispiel 2: Adipinsäure / PG-3, Saure Katalyse

Adipinsäure (1306 g, 8,95 mol) und PG-3 (1774 g, 7,45 mol) wurden unter Rühren in einem Dreihalskolben mit Ausrüstung für Reaktionen unter Vakuum bei 130°C aufgeschmolzen. 2,05 g des sauren Katalysators Fascat® wurden zugegeben, und es wurde bei vermindertem Druck (50 mbar) bei 130°C polymerisiert, um das während der Polykondensation gebildete Wasser zu entfernen.

45

Nach 9 h Reaktionszeit wurde ein honigartiger, viskoser, farb-
loser bis leicht gelblicher hyperverzweigter Polyester erhalten.
Der Polyester war sehr gut in Wasser löslich. Die Eigenschaften
des erhaltenen Polyesters sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

5

Beispiel 3: Adipinsäure / TMPEO, Enzymatische Katalyse

Adipinsäure (22 g, 0.15 mol) und TMPEO (198 g, 0,295 mol) wurden
10 unter Rühren in 25 ml Toluol wie in Beispiel 1 beschrieben umge-
setzt. Es wurden 7 g des Enzym-Katalysators Novozym® 435 einge-
setzt und bei einem Druck von 200 bis 250 mbar gearbeitet.

Nach 16 h Reaktionszeit wurde der hyperverzweigte Polyester wie
15 beschrieben aufgearbeitet.

Die Eigenschaften des erhaltenen Polyesters sind in Tabelle 2 zu-
sammengefasst.

20

Beispiel 4: Adipinsäure / TMPEO, Saure Katalyse

Adipinsäure (51,9 g, 0,355 mol) und TMPEO (198 g, 0,295 mol) wur-
den wie in Beispiel 2 beschrieben umgesetzt. Es wurden 0,20 g Fa-
25 scat® verwendet und bei einem Druck von 70 mbar gearbeitet.

Die Reaktionszeit betrug 23 h. Die Eigenschaften des erhaltenen
Polyesters sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

30

Beispiel 5: Adipinsäure / GlyEO, Enzymatische Katalyse

Adipinsäure (29,3 g, 0.20 mol) und GlyEO (62,3 g, 0,17 mol) wur-
den unter Rühren in 25 ml Toluol wie in Beispiel 1 beschrieben
35 umgesetzt. Es wurden 7 g des Enzym-Katalysators Novozym® 435 ein-
gesetzt und bei einem Druck von 200 bis 250 mbar gearbeitet.

Nach 16 h Reaktionszeit wurde der hyperverzweigte Polyester wie
beschrieben aufgearbeitet.

40

Die Eigenschaften des erhaltenen Polyesters sind in Tabelle 2 zu-
sammengefasst.

45

Beispiel 6: Adipinsäure / GlyEO, Saure Katalyse

Adipinsäure (80 g, 0,55 mol) und GlyEO (169,6 g, 0,46 mol) wurden wie in Beispiel 2 beschrieben umgesetzt. Es wurden 0,60 g Fascat® 5 verwendet und bei einem Druck von 60 mbar gearbeitet.

Die Reaktionszeit betrug 22 h. Die Eigenschaften des erhaltenen Polyesters sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

10

Beispiel 7: Adipinsäure / PG-3 / Stearinsäure als Kettenstopper (S), Saure Katalyse

Adipinsäure (99 g, 0,68 mol), PG-3 (135 g, 0,56 mol) und Stearinsäure (15,8 g; 0,056 g entspricht 8,2 mol % bzgl. Adipinsäure) 15 wurden bei 100°C aufgeschmolzen wie in Beispiel 2 beschrieben aufgeschmolzen. Es wurden 0,16 g Fascat® zugegeben und bei einem Druck von 60 mbar und einer Temperatur von 130°C polymerisiert.

20 Die Reaktionszeit betrug 8 h. Es wurde ein wachsartiger, hyperverzweigter Polyester erhalten. Die Eigenschaften des erhaltenen Polyesters sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

25 Beispiel 8: Adipinsäure / PG-3 / Glycerinmonostearat als Kettenverlängerer (V), Saure Katalyse

Adipinsäure (99 g, 0,55 mol), PG-3 (135 g, 0,56 mol) und Glycerinmonostearat (20,1 g; 0,056 g entspricht 10 mol % bzgl. PG-3) 30 wurden bei 130°C aufgeschmolzen wie in Beispiel 2 beschrieben aufgeschmolzen. Es wurden 0,16 g Fascat® zugegeben und bei einem Druck von 60 mbar und einer Temperatur von 130°C polymerisiert.

35 Die Reaktionszeit betrug 15 h. Die Eigenschaften des erhaltenen Polyesters sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

40 Beispiel 9: Adipinsäure / PG-3 / Ethylenglykol als Kettenverlängerer (V), Saure Katalyse

Adipinsäure (102,6 g, 0,70 mol), PG-3 (150 g, 0,625 mol) und Ethylenglykol (2,65 g; 0,043 mol entspricht 6,9 mol % bzgl. PG-3) 45 wurden bei 130°C aufgeschmolzen wie in Beispiel 2 beschrieben aufgeschmolzen. Es wurden 0,17 g Fascat® zugegeben und bei einem Druck von 60 mbar und einer Temperatur von 130°C polymerisiert.

Die Reaktionszeit betrug 21 h. Die Eigenschaften des erhaltenen Polyesters sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

5 Beispiel 10: Phthalsäureanhydrid / PG-3, Saure Katalyse

Phthalsäureanhydrid (99,2 g, 0,67 mol) und PG-3 (150,8 g, 0,625 mol) wurden bei 130°C in der in Beispiel 2 beschriebenen Apparatur aufgeschmolzen. Es wurden 0,20 g Fascat® zugegeben und bei einem
10 Druck von 150 mbar und einer Temperatur von 150°C polymerisiert. Nach 16 h Reaktionszeit wurde der Druck auf 50 mbar vermindert und weitere 3 h bei diesem Druck polymerisiert.

Die Eigenschaften des erhaltenen Polyesters sind in Tabelle 2 zu-
15 sammengefasst.

Beispiel 11: Cyclohexan-1,2-Dicarbonsäureanhydrid / PG-3, Saure Katalyse

20

Cyclohexan-1,2-Dicarbonsäureanhydrid (101,6 g, 0,695 mol) und PG-3 (148 g, 0,62 mol) wurden bei 130°C in der in Beispiel 2 beschriebenen Apparatur aufgeschmolzen. Es wurden 0,30 g Fascat® zugegeben und bei Normaldruck und einer Temperatur von 150°C
25 polymerisiert. Nach 4,5 h Reaktionszeit wurde der Druck auf 60 mbar vermindert und weitere 9 h bei diesem Druck polymerisiert.

Die Eigenschaften des erhaltenen Polyesters sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

30

Vergleichsbeispiel 1

Ohne Polyetherpolyol

35

Adipinsäure /Trimethylolpropan /Saure Katalyse

Adipinsäure (702 g, 4,8 mol), Trimethylolpropan (537 g, 4 mol), 2,4 g Fascat® sowie 200 g Toluol wurden unter Stickstoff auf 125
40 bis 130°C erhitzt und gebildetes Wasser mit einem Wasserabscheider abgeschieden. Nach 11h Reaktionsdauer wurde das Toluol unter vermindertem Druck abdestilliert. Der viskose, hyperververzweigte Polyester war in Butylacetat oder THF löslich aber in Wasser unlöslich.

45

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der erhaltenen hyperververzweigten Polyester sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Bei- spiel	Viskosität	Säurezahl [mg KOH/g Polyester]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_w / M_n	Wasserlöslich- keit
1	4.3 Poise (bei 75°C)	37	3400	5300	1.6	Sehr gut
2	2.7 Poise (bei 75°C)	117.	1450	2220	1.5	Sehr gut
3	10.0 Poise (bei 50°C)	9	8000	24000	3.0	Gut
4	3.3 Poise (bei 25°C)	50	2340	5860	2.5	Gut
5	6.4 Poise (bei 50°C)	63	6600	28500	4.3	Gut
6	7.2 Poise (bei 25°C)	45	2530	5700	2.3	Gut
7	4.0 Poise (bei 75°C)	104	2300	3330	1.4	Dispergierbar
8	2.0 Poise (bei 75°C)	66	2500	4080	1.6	Dispergierbar
9	6.1 Poise (bei 75°C)	48	3100	44400	14.3	Sehr gut
10	1.7 Poise (bei 125°C)	76	n.b.	n.b.	n.b.	Dispergierbar
11	8.2 Poise (bei 100°C)	71	n.b.	n.b.	n.b.	Dispergierbar
V1	n.b.	77	1620	16170	9.9	unlöslich

Tabelle 2: Physikalische und chemische Eigenschaften der in den Beispielen erhaltenen hyperverzweigten Polyester

Die Säurezahl wurde nach DIN 53402 bestimmt.

M_w und M_n wurden durch Gelpermeationschromatographie in THF oder Dimethylacetamid gegen PMMA als Standard bei 35°C bestimmt.

n.b.: nicht bestimmt

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen unvernetzten
5 hyperverzweigten, wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren
Polyestern durch Umsetzung von
- mindestens einer Dicarbonsäure oder eines Dicarbonsäure-
derivates (A) mit
 - 10 • mindestens einem Polyetherpolyol (B) mit n OH Gruppen,
wobei $n \geq 3$ ist,
- in Gegenwart eines Veresterungskatalysators bei Temperaturen
von 40°C bis 160°C, wobei die Komponenten (A) und (B) in sol-
15 chen Mengen eingesetzt werden, dass das molare Verhältnis der
OH- und COOH-Gruppen 2 : 1 bis 1 : 2 beträgt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass n
3, 4, 5 oder 6 beträgt.
- 20 3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass n 3
oder 4 beträgt.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-
25 zeichnet, dass das molare Verhältnis der OH- und COOH-Grup-
pen 1,8 : 1 bis 1 : 1,8 beträgt.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, dass das molare Verhältnis der OH- und COOH-Grup-
30 pen 1,5 : 1 bis 1 : 1,5 beträgt.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekenn-
zeichnet, dass man die Reaktion unter vermindertem Druck aus-
führt.
- 35 7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der
Druck weniger als 500 mbar beträgt.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekenn-
40 zeichnet, dass das mindestens 3 OH-Gruppen aufweisende Poly-
etherpolyol durch Ethoxylierung und/oder Propoxylierung eines
Moleküls mit mindestens 3 aciden H-Atomen erhältlich ist.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es
45 sich um eine Ethoxylierung handelt.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass weiterhin ein Diol als Kettenverlängerer (V) in einer Menge von nicht mehr als 40 mol % bezüglich der Menge der eingesetzten Polyetherpolyole eingesetzt wird.
- 5
11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des Kettenverlängerers (V) nicht mehr als 20 mol % beträgt.
- 10 12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass weiterhin eine monofunktionelle Carbonsäure oder ein monofunktioneller Alkohol als Kettenstopper (S) in einer Menge von nicht mehr als 10 mol % bezüglich der Menge der eingesetzten Polyetherpolyole (B) bzw. Diarbonsäuren (A) eingesetzt wird.
- 15
13. Verfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des Kettenstoppers (S) nicht mehr als 5 mol % beträgt.
- 20 14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der erhaltene hypervverzweigte, wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyester in einem zusätzlichen Verfahrensschritt mit einem geeigneten Funktionalisierungsreagenz (F), welches mit den OH- und/oder COOH-Endgruppen des Polyesters reagieren kann, umgesetzt wird.
- 25
15. Verfahren gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Funktionalisierungsreagenz (F) um eines oder mehrere ausgewählt aus der Gruppe von aliphatischen oder aromatischen Monocarbonsäuren oder deren Derivaten, aliphatischen oder aromatischen ungesättigten Monocarbonsäuren oder deren Derivaten, aliphatischen oder aromatischen Monoalkoholen, aliphatischen oder aromatischen ungesättigten Monoalkoholen, aliphatischen oder aromatischen Monoaminen, 30 aliphatischen oder aromatischen ungesättigten Monoaminen, aromatischen oder aliphatischen Monoisocyanaten, aliphatischen oder aromatischen ungesättigten Monoisocyanaten, Carbo-diimidgruppen enthaltende Verbindungen oder Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen handelt.
- 35
- 40
16. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Veresterungskatalysator um ein Enzym handelt und die Polymerisation in Gegenwart eines Lösemittels bei Temperaturen von 40°C bis 120°C durchgeführt wird.
- 45

17. Verfahren gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation bei Temperaturen von 50°C bis 80°C durchgeführt wird.
- 5 18. Verfahren gemäß Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Enzym um eine Lipase oder eine Esterase handelt.
- 10 19. Verfahren gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Enzym um Candida antarctica Lipase B handelt.
20. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass man das Enzym in immobilisierter Form einsetzt.
- 15 21. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Veresterungskatalysator um einen sauren anorganischen, metallorganischen oder organischen Katalysator handelt.
- 20 22. Verfahren gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei Temperaturen von 60°C bis 160°C durchgeführt wird.
- 25 23. Verfahren gemäß Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei Temperaturen von 80°C bis 150°C durchgeführt wird.
- 30 24. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion bei einem Druck von nicht mehr als 100 mbar ausführt.
- 35 25. Wasserlösliche oder wasserdispergierbare, hyperverzweigte Polyester, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 24.
- 40 26. Wasserlösliche oder wasserdispergierbare hyperverzweigte Polyester mit Hydroxylzahlen von 50 - 1000 mg KOH/g, Säurezahlen von 0 - 200 mg KOH/g, zahlenmittlere Molekulargewichte M_n von 300 - 15000 g/mol und Polydispersitäten M_w / M_n von 1,1 - 50, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 24.
- 45 27. Wasserlösliche oder wasserdispergierbare hyperverzweigte Polyester gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass sie Hydroxylzahlen von 100 - 800 mg KOH/g, Säurezahlen von 1 - 100 mg KOH/g, zahlenmittlere Molekulargewichte M_n von 500 -

8000 g/mol und Polydispersitäten M_w / M_n von 1,2 - 20 aufweisen.

5 28. Verwendung von wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren hyperverzweigten Polyestern nach einem der Ansprüche 25 bis 27 zur Herstellung von Polyadditions- oder Polykondensationspolymeren.

10 29. Verwendung von wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren hyperverzweigten Polyestern einem der Ansprüche 25 bis 27 zur Herstellung von Druckfarben, Klebstoffen, Beschichtungen, Lacken und Überzügen.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/03/08088

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G83/00 C08G63/668

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 807 606 A (JAMES LINCOLN) 24 September 1957 (1957-09-24) examples 1-4	1-10, 21-24
X	US 5 280 054 A (KINOSHITA TATSUYUKI ET AL) 18 January 1994 (1994-01-18)	1-5, 8, 9
Y	column 7, line 49 - column 10, line 24; claims 7-12 & GB 2 259 514 A 17 March 1993 (1993-03-17) cited in the application	16-20
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2002, no. 03, 3 April 2002 (2002-04-03) & JP 2001 316466 A (TOYO INK MFG CO LTD), 13 November 2001 (2001-11-13) abstract	16-20
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 November 2003

Date of mailing of the international search report

25/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decocker, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/E /08088

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ALEXANDER SUNDER ET AL: "Hyperbranched Polyether Polyols: A modular Approach to Complex Polymer Architectures" ADVANCED MATERIALS, vol. 12, no. 3, 2000, XP002261477 DEWEINHEIM -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT/E/08088

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 2807606	A	24-09-1957	GB	767801 A	06-02-1957
US 5280054	A	18-01-1994	JP	5223482 A	31-08-1993
			JP	5223483 A	31-08-1993
			GB	2259514 A , B	17-03-1993
GB 2259514	A	17-03-1993	JP	5223482 A	31-08-1993
			JP	5223483 A	31-08-1993
			US	5280054 A	18-01-1994
JP 2001316466	A	13-11-2001	NONE		

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

PCT/E/08088

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G83/00 C08G63/668

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2 807 606 A (JAMES LINCOLN) 24. September 1957 (1957-09-24) Beispiele 1-4	1-10, 21-24
X	US 5 280 054 A (KINOSHITA TATSUYUKI ET AL) 18. Januar 1994 (1994-01-18)	1-5, 8, 9
Y	Spalte 7, Zeile 49 - Spalte 10, Zeile 24; Ansprüche 7-12 & GB 2 259 514 A 17. März 1993 (1993-03-17) in der Anmeldung erwähnt	16-20
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2002, Nr. 03, 3. April 2002 (2002-04-03) & JP 2001 316466 A (TOYO INK MFG CO LTD), 13. November 2001 (2001-11-13) Zusammenfassung	16-20
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. November 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

25/11/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Decocker, L

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	ALEXANDER SUNDER ET AL: "Hyperbranched Polyether Polyols: A modular Approach to Complex Polymer Architectures" ADVANCED MATERIALS, Bd. 12, Nr. 3, 2000, XP002261477 DEWEINHEIM -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die der selben Patentfamilie gehören

PCT/E 8/08088

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2807606	A	24-09-1957	GB	767801 A	06-02-1957
US 5280054	A	18-01-1994	JP	5223482 A	31-08-1993
			JP	5223483 A	31-08-1993
			GB	2259514 A , B	17-03-1993
GB 2259514	A	17-03-1993	JP	5223482 A	31-08-1993
			JP	5223483 A	31-08-1993
			US	5280054 A	18-01-1994
JP 2001316466	A	13-11-2001	KEINE		